



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑮ EP 0 928 826 B 1

⑩ DE 699 04 246 T 2

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 K 11/02
H 05 B 33/14

- ⑳ Deutsches Aktenzeichen: 699 04 246.1
㉑ Europäisches Aktenzeichen: 99 100 500.0
㉒ Europäischer Anmeldetag: 12. 1. 1999
㉓ Erstveröffentlichung durch das EPA: 14. 7. 1999
㉔ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 4. 12. 2002
㉕ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17. 4. 2003

⑬ Unionspriorität:

72510 P 12. 01. 1998 US
175787 20. 10. 1998 US

⑭ Patentinhaber:

Osram Sylvania Inc., Danvers, Mass., US

⑯ Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,
80538 München

⑰ Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

⑱ Erfinder:

Klinedinst, Keith A., Hudson, Massachusetts 01749,
US; Clark, Robert F., Brockton, Massachusetts
02401, US

① Feuchtigkeitsunempfindlicher elektrolumineszenter Phosphor

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 699 04 246 T 2

DE 699 04 246 T 2

11.11.02

99 100 500.0

TECHNISCHES GEBIET

Diese Erfindung bezieht sich auf beschichtete Partikel und insbesondere auf Partikel, die eine angepaßte Beschichtung aufweisen. Noch spezieller bezieht sich die Erfindung auf Phosphore, und noch spezieller auf elektrolumineszente Phosphore, die eine Beschichtung aufweisen, die den Phosphor gegen Feuchtigkeitsabsorption schützt und die Lebensdauer und Wirksamkeit stark steigert.

STAND DER TECHNIK

Beschichtete Phosphore sind aus den US-Patenten Nr. 4 585 673; 4 825 124; 5 080 928; 5 118 529; 5 156 885; 5 220 243; 5 244 750 und 5 418 062 bekannt. Es ist aus einigen der soeben genannten Patente bekannt, daß ein Beschichtungsvorläufer und Sauerstoff dazu verwendet werden können, eine Schutzschicht anzubringen. Siehe beispielsweise US-Patente Nr. 5 244 750 und 4 585 673. Die Beschichtungsvorgänge in mehreren der anderen dieser Patente verwenden chemische Dampfabscheidung zur Aufbringung einer Schutzschicht durch Hydrolyse. Es ist auch berichtet worden, daß chemische Dampfabscheidung bei Atmosphärendruck dazu verwendet werden kann, dünne Filme aus Aluminiumnitridschichten aus Hexakis(dimethylamida)dialuminium und Ammoniakvorläufer auf Silizium, glasigen Kohlenstoff- und Glassubstraten abzuscheiden. Siehe beispielsweise "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of aluminum nitride films at 200-250°C" von Gordon u.a., Journal Material Resources, Band 6, Nr. 1, Januar 1991; und "Chemical vapor deposition of aluminum nitride thin films", Gordon u.a., Journal Material Resources, Band 7, Nr. 7, Juli 1992. Es wäre in der Technik von Vorteil, wenn ein Beschichtungsprozeß entwickelt werden könnte, der bei Abwesenheit von Wasser oder Wasserdampf arbeitet. Es wäre in der Technik weiterhin von Vorteil, die Wirksamkeit und die Lebensdauer solcher beschichteter Phosphore zu steigern. Es wäre ein noch weiterer Vorteil in der Technik, eine Beschichtung und einen Prozeß anzugeben, die nicht auf Sauerstoff beruhen. Es wäre ein noch weiterer Vorteil in der Technik, einen elektrolumineszenten Phosphor mit einer Aluminiumnitridbeschichtung anzugeben.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, die Wirkung beschichteter Phosphore zu verbessern.

11.11.02

Eine noch weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Phosphorbeschichtungsverfahren anzugeben, das kein Wasser oder Wasserdampf oder Sauerstoff verwendet.

Diese Aufgabe werden in einem Aspekt der Erfindung durch Verwendung eines Phosphorpartikels gelöst, das eine angepaßte Beschichtung aus Aluminiumnitrid aufweist. Mit angepaßter Beschichtung ist eine Beschichtung gemeint, die den Oberflächenkonturen der einzelnen Partikel folgt.

Diese Aufgaben werden weiterhin durch Angabe eines Verfahrens zum Herstellen solcher Phosphore gelöst, das die Schritte umfaßt: Einführen eines Inertgases in ein Reaktionsgefäß; Einleiten von Phosphorpartikeln in das Reaktionsgefäß; Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf eine Reaktionstemperatur; Einleiten eines Nitridbeschichtungsvorläufers in das Reaktionsgefäß; Einleiten eines Reaktionspartners in das Reaktionsgefäß; und Aufrechterhalten der Inertgasströmung der Reaktionspartnerströmung und der Vorläuferzuführung für eine Zeit, die ausreichend ist, die Phosphorpartikel zu beschichten.

Die nitrid-beschichteten Phosphorpartikel, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, hatten hervorragende Wirkungsraten und starke Leuchtwerte in Lampen nach 100 Stunden Verwendung in hoher Feuchtigkeit (d.h. größer 95%).

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist eine graphische Darstellung der Vorläufertransportrate über der reziproken Temperatur;

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung der gleichen Daten, ausgedrückt als Dampfdruckkurve; und

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Vorläufertransportrate über der Flußrate des Trägergases.

BESTE ART ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Für ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung zusammen mit anderen und weiteren Zielen, Vorteilen und Möglichkeiten derselben wird nun auf die nachfolgende Beschreibung und die anhängenden Ansprüche Bezug genommen, die im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Zeichnungen gegeben wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wurde die Beschichtungsreaktion in einem Gaswirbelbett-Reaktionsgefäß ausgeführt, das ein Glasrohr von einem Zoll (2,54 cm) Außendurchmesser mit grober Porosität und einer eingepaßten Glasscheibe als Gasverteiler aufwies. Der verwendete Phosphor war ein elektrolumineszenter Phosphor (ZnS:Cu) vom Typ 723, der bei Osram Sylvania Inc., Towanda, PA, erhältlich ist, und der Phosphor wurde durch Einleitung eines Inertgases, beispielsweise Stickstoff, fluidisiert. Die Nitridschichten (die Anteile von Wasserstoff sowie Aluminiumnitrid enthalten können) wurden durch die Reaktion von Ammoniak mit Hexakis(dimethylamido)dialuminium ($\text{Al}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6$) gebildet. Der Aluminiumnitrid-Vorläufer wurde von Strem Chemical, Newburyport, MA, erhalten und befand sich in einem Edelstahlrührwerk. Das Rührwerk wurde bei 100°C gehalten, und der Vorläufer wurde durch einen Träger aus gereinigtem Stickstoff in das Reaktionsgefäß transportiert. Der mit dem Vorläufer versetzte Stickstoff strömte durch den Glasfrittenverteiler durch Leitungen nach oben, die um 20°C bis 30°C oberhalb der Temperatur des Rührwerks gehalten wurden. Der wasserfreie Ammoniakreaktionspartner, der von Matheson Chemicals, Gloucester, MA, stammte, wurde durch einen Einheitsmassenströmungsregler geleitet, bevor er in das Wirbelbett über ein zentrales Glasrohr eintrat, das ein Glasfrittenende aufwies. Der Ammoniak wurde mit gereinigtem Stickstoff vor dem Eintreten in das Bett verdünnt. Außerdem wurde der Stickstoffträger durch Durchleiten durch einen Centorr-Reiniger, gefolgt von einem Matheson Nanochem Gasreiniger, gereinigt. Der Ammoniak wurde ebenfalls durch einen Nanochem-Reiniger geleitet.

Das Gasbehandlungssystem bestand aus Edelstrahlrohren und -fittings. Glas/Metalldichtungen wurden zwischen den Glasreaktorteilen und den Gasleitungen verwendet.

In einem gut abgedichteten System wurden vier Beschichtungsläufe durchgeführt. Das Phosphorgewicht war 40 Gramm und die Rührwerkstemperatur war bei jedem Lauf 110°C. Die Beschichtungstemperaturen (d.h. die Temperatur des Reaktionsgefäßes), die Zeiten und die Gasströmungen sind in Tabelle 1 aufgetragen.

Tabelle I

Laufnummer	Temperatur (°C)	Zeit (Stunden)	N ₂ Trägerströme (sccm)	NH ₃ -Strömung (sccm)	N ₂ -Verdünnungsströmung (sccm)
L2503-12	200	4,5	1000	200	300
L2503-13	150	5,0	500	100	150
L2503-14	150	20,0	250	200	100
L2503-16	225	12	500	100	150

Vor den Beschichtungsläufen wurde der Dampfdruck des Nitridvorläufers bei Temperaturen zwischen 95°C und 120°C durch Transportmessungen unter Verwendung eines hochgereinigten Stickstoffs als Trägergas, der mit 1000 sccm strömte, bestimmt. Sodann wurde bei einer Rührwerkstemperatur von 100°C die Transportrate mit Trägerströmungen bestimmt, die zwischen 10 und 1000 sccm lagen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 gezeigt. Fig. 2 enthält die gleichen Daten ausgedrückt als Dampfdruckkurve. Die Transportdaten, die als Funktion der Trägerströmung mit einer Rührwerkstemperatur von 100°C erhalten wurden, sind in Fig. 3 gezeigt. Die Figuren zeigen, daß die Dampfdrücke hoch genug sind, um die Verwendung eines Rührwerks zu einer praktischen Einrichtung zur Zuführung der Chemikalien zum Wirbelbett-Reaktionsgefäß zu machen. Die Linearität der Transportdaten gegenüber der Strömungskurve über zwei Größenordnungen (zwischen 10 und 1000 sccm N₂) zeigt auch die Eignung dieser Art der Vorläuferzuführung.

Der Aluminiumgehalt, ausgedrückt als Prozentsatz vom Probemgesamtwicht (%Al), B.E.T. Oberflächengröße (S.A.(m²/gm)), Prozentbedeckung (% Bedeckung) aus Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) und die ungefähre Beschichtungsdicke von Sputtered Neutral Mass Spectroscopy (SNMS)-Messungen gegenüber SiO₂ als Bezugsmaterial sind in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Laufnummer	%Al	S.A. (m ² /g)	% Bedeckung	Dicke (Å)
L2503-12	2,9	0,07	99	2700
L2503-13	1,5	0,05	98	800
L2503-14	2,5	0,06	99	2200
L2503-16	3,3	0,05	100	4300

Vergleicht man die Daten in den Tabellen I und II und Fig. 1, erkennt man, daß im wesentlichen der gesamte Vorläufer innerhalb des Wirbelbetts reagiert, um eine Beschichtung zu bilden, die praktisch alle Phosphorpartikel bedeckt. Eine Oberflächenanalyse mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) zeigte eine relativ hohe Oberflächensauerstoffkonzentration, eine Folge, die mit der allgemein bekannten Oberflächenreaktionsfähigkeit von CVD-abgeschiedenem Aluminiumnitrid in Übereinstimmung ist. Die SNMS-Analysen der beschichteten Phosphore hat jedoch keine augenscheinliche Korrelation zwischen den relativ niedrigen Sauerstoffsignalpegeln und jenen von Zn, S, Al und N ergeben, was einen relativ konstanten Sauerstoffhintergrund bedeutet, der der Aluminiumnitridbeschichtung nicht speziell zugeordnet ist. Weiterhin zeigten, wie in Tabelle III gezeigt, EDS-Analysen relative Sauerstoffkonzentrationen, die jenen vergleichbar sind, die in einer Probe aus reinem AlN gefunden wurden.

Tabelle III

Atomzusammensetzung von EDS (%)					
Laufnummer	Al	N	O	Zn	S
L2503-12	16	71	5,1	4,3	2,6
L2503-14	18	70	3,6	4,5	3,3
L2503-16	20	70	2,8	4,1	1,8
Reines AlN	28	67	4,8	—	—

Es wurden Elektroluminiszenzlampen hergestellt, die unbeschichteten Phosphor sowie beschichtete Phosphor aus jedem der Läufe enthielten. Die Lampen wurden in Mylar verpackt, einem wasserdurchlässigen Material, so daß die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zahlreichen Materialien bestimmt und verglichen werden konnte. Gleiche Lampen wurden bei 100 V und 400 Hz in zwei Umgebungen betrieben; bei weniger als 10% relativer Feuchtigkeit und bei mehr als 95% relativer Feuchtigkeit. Der Wirkungsgrad (in Lumen pro Watt) wurde ebenfalls bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV

Laufnummer	Wirkungsgrad (Lumen/W)	Luminanz (fL) mit <10% r.F.			Luminanz (fL) mit >95% r.F.		
		0 hr	24 h	100 h	0 h	24 h	100 h
L2503-12	5,26	22,6	22,0	20,0	23,0	23,6	17,6
L2503-13	4,23	26,0	24,9	22,0	26,2	26,4	6,1
L2503-14	4,26	22,6	22,1	19,4	22,4	21,9	17,5
L2503-16	5,90	22,8	21,7	19,5	22,9	23,5	21,9
unbeschichtet	1,75	29,9	31,6	24,9	30,5	10,0	3,7

Die Lampenbetriebsdaten zeigen klar die Vorteile der Aluminumnitridbeschichtung, wenn sie richtig angebracht ist. Der Vergleich mit dem unbeschichteten Phosphor, dessen Leistung in feuchter Umgebung nach 100 Stunden drastisch abfällt, und jene der in geeigneter Weise beschichteten Materialien, wie L2503-12, L2503-14 und L2503-16 ist sofort augenscheinlich. Selbst ein beschichtetes Material (L2503-13) ohne geeignete Bedeckung (siehe Tabelle II, das dieses letztgenannte Material nur 98% Bedeckung eine Dicke von 800Å hat) verabschiedet sich nicht in der rauen Umgebung.

11102

Dementsprechend wird hier ein elektrolumineszenter Phosphor angegeben, der einen guten Wirkungsgrad, lange Lebensdauer und Eignung zur Verwendung in feuchter Atmosphäre aufweist.

11.11.02

99 100 500.0

Ansprüche

Was beansprucht wird, ist:

1. Elektroluminiszenter Phosphor aus Partikeln, von denen im wesentlichen jedes eine angepaßte Beschichtung aus Aluminiumnitrid darauf aufweist.
2. Elektroluminiszenzlampe, die eine Lichtquelle enthält, die gegenüber Feuchtigkeit beständig ist, wobei diese Lichtquelle einen elektroluminiszenten Phosphor von Anspruch 1 enthält.
3. Lampe von Anspruch 2, bei der die Lampe eine Luminanz hat, die größer als 17 fL nach 100 Stunden aufweist, während denen sie einer relativen Feuchtigkeit >95% ausgesetzt war.
4. Lampe von Anspruch 3, bei der die Partikel aus dem Phosphor eine Beschichtungsdicke von >2000 Å haben.
5. Verfahren zum Aufbringen einer feuchtigkeitsbeständigen Nitridbeschichtung auf Partikel eines elektroluminiszenten Phosphor, umfassend die Schritte: Einleiten eines Inertgases in ein Reaktionsgefäß, das mit Phosphorpartikel beladen ist; Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf eine Reaktionstemperatur; Einleiten eines Nitridbeschichtungsvorläufers in das Reaktionsgefäß; Einleiten eines Reaktionspartners in das Reaktionsgefäß; und Aufrechterhalten der Inertgasströmung, der Reaktionspartnerströmung und der Vorläufer-Zuführung über eine Zeit, die ausreichend ist, die Phosphorpartikel mit dem feuchtigkeitsbeständigen Nitrid zu beschichten.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Nitridbeschichtungsvorläufer Hexakis(dimethylamido)dialuminium ist und die Beschichtung aus Aluminiumnitrid besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem der Reaktionspartner wasserfreies Ammoniak ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der Vorläufer von einem Zuführer mitgeführt wird, der über 100°C gehalten ist.

11.11.02

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der Vorläufer von dem Zuführer in das Reaktionsgefäß durch gereinigtes Stickstoffgas durch Leitungen mitgeführt wird, die auf einer Temperatur von etwa 130°C bis etwa 140°C gehalten werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das wasserfreie Ammoniak mit gereinigtem Stickstoff vor dem Eintreten in das Reaktionsgefäß verdünnt wird.

11. Verfahren zum Aufbringen einer feuchtigkeitsfesten Nitridbeschichtung auf Partikel eines elektrolumineszenten Phosphor, umfassend die Schritte: Fluidisieren der Phosphorpartikel in einem Reaktionsgefäß mit einem Inertgas; Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf eine Reaktionstemperatur; Einleiten eines Nitridbeschichtungsvorläufers in das Reaktionsgefäß; Einleiten eines Reaktionspartners in das Reaktionsgefäß; und Aufrechterhalten der Inertgasströmung, der Reaktionspartnerströmung und der Vorläuferzuführung für eine Zeit, die ausreichend lang ist, die Phosphorpartikel mit dem feuchtigkeitsfesten Nitrid zu beschichten.

12. Elektrolumineszenzlampe, die darin einen beschichteten elektrolumineszenten Phosphor enthält, der darauf eine Nitridbeschichtung aufweist, wobei die Lampe nach 100 Stunden Betrieb in einer Umgebung von >96% relativer Feuchtigkeit eine Luminanz hat, die das Vierfache von der einer vergleichbaren Lampe ist, die den gleichen Phosphor ohne Nitridbeschichtung enthält.

13. Elektrolumineszenter Phosphor aus Partikeln, von denen im wesentlichen jeder eine Beschichtung darauf aufweist, die nach dem Verfahren von Anspruch 7 hergestellt ist.

99 100 500.0

11.11.02
1/3

Vorläufer-Transportrate über reziproke Temperatur
(1 lpm Stickstoffträger)

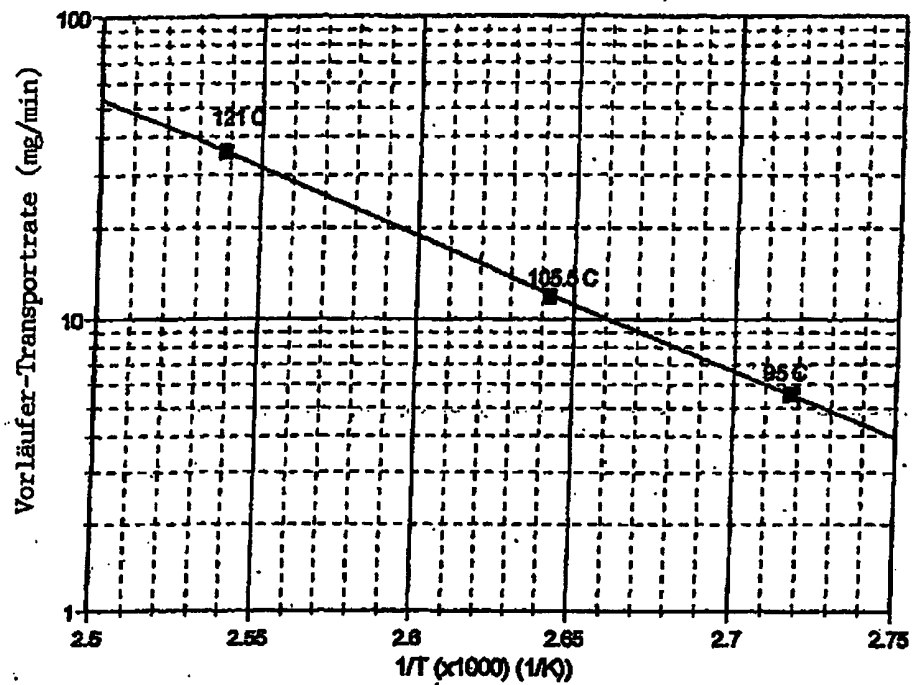


Fig. 1

Vorläufer-Dampfdruck über reziproke Temperatur
(von 1 lpm Transport-Messungen)

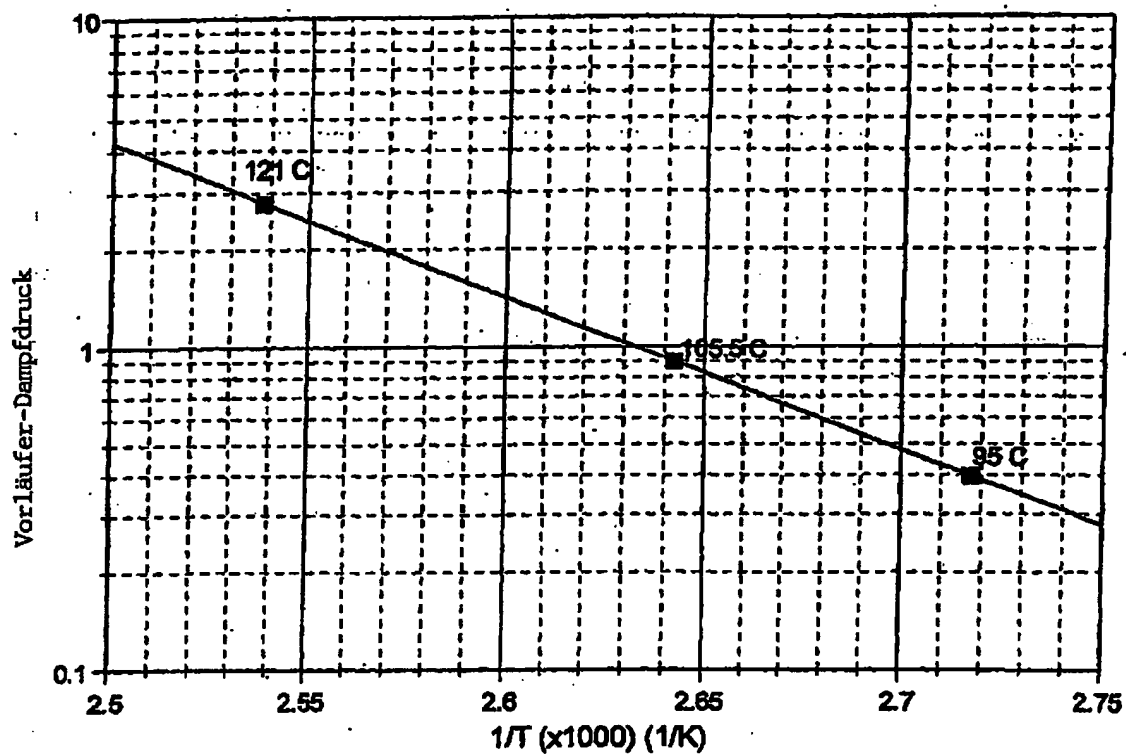


Fig. 2

Vorläufer-Transportrate über Strömungsrate des Stickstoff-Trärgases
100°C Rührwerkstemperatur

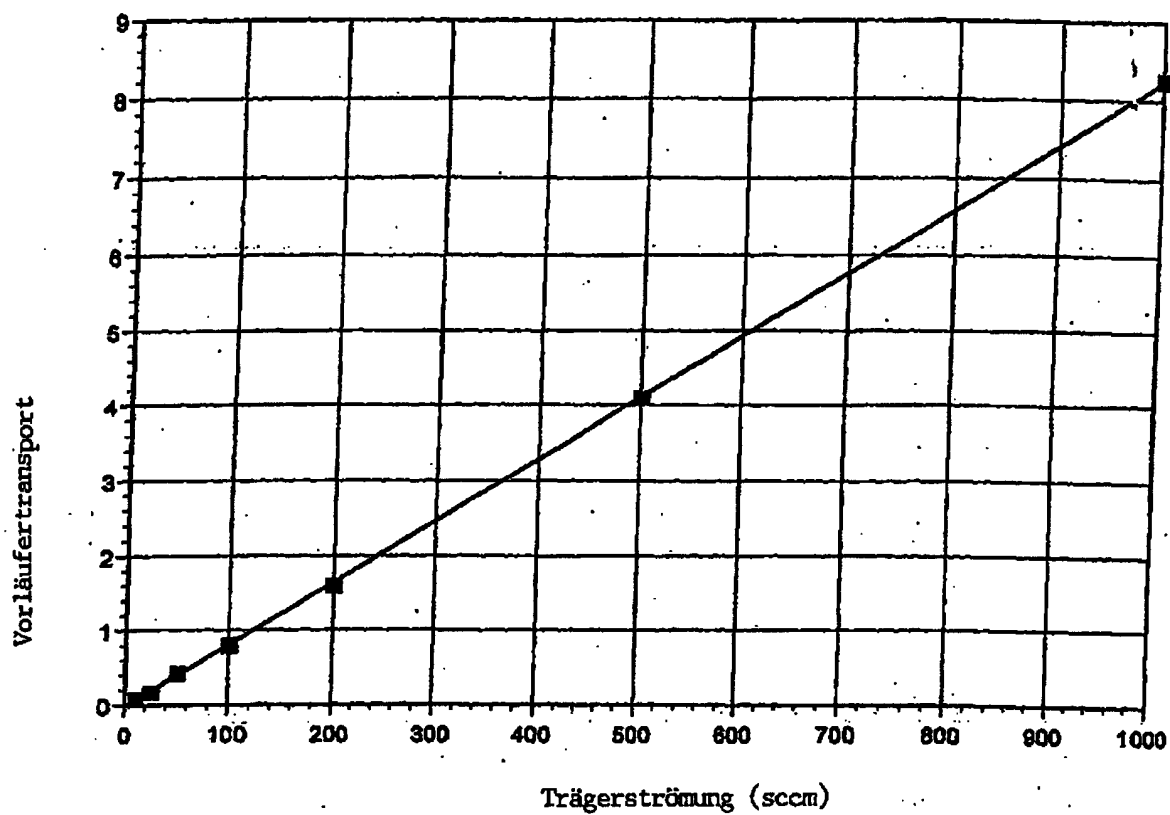


Fig. 3

- a) die verbleibende Leuchtdichte der Elektrolumineszenz ist größer als etwa 80 % der Eigenleuchtdichte; oder
- b) die verbleibende Leuchtdichte der Elektrolumineszenz ist größer als etwa 90 % der Eigenleuchtdichte.

4. Gekapselte Leuchtstoffpartikel, nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale:

- a) die Partikel umfassen Leuchtstoffmaterialien auf der Basis von Zinksulfid und enthalten geringfügige Mengen von einem oder mehreren der folgenden: Cadmium, Selen, Kupfer, Brom, Chlor, Mangan oder Silber; oder
- b) die Partikel haben einen Durchmesser zwischen etwa 1 und etwa 50 Mikrometer; oder
- c) die Partikel haben einen Durchmesser zwischen etwa 10 und etwa 40 Mikrometer.

5. Gekapselte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale:

- a) die Beschichtung hat eine Dicke zwischen etwa 0,1 und etwa 3,0 Mikrometer; oder
- b) die Beschichtung hat eine Dicke zwischen etwa 0,1 und etwa 0,5 Mikrometer; oder
- c) die Beschichtung umfaßt mindestens eines der folgenden: Titandioxid, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid oder Mullit.

6. Gekapselte Elektrolumineszenz-Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, bei welchen die Anfangs-Leuchtdichte, die Änderung der Leuchtdichte der Elektrolumineszenz in einer Umgebung mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 95 % und die Änderung der Eigenleuchtdichte bei Außentemperatur mit einem angelegten elektrischen Feld von 2,20 Volt pro Mikrometer und einer Frequenz von 400 Hertz gemessen werden.

7. Elektrolumineszenz-Vorrichtung, umfassend eine Schicht einer dielektrischen Matrix, gefüllt mit den Leuchtstoffpartikeln nach Anspruch 1, wobei die Schicht auf einem Substrat mit einer vorderseitigen Elektrode aufgetragen ist, welche

Vorrichtung ferner eine rückseitige Elektrode auf der Rückseite dieser Schicht aufweist.

8. Verfahren zum Verkapseln von Leuchtstoffpartikeln in weitgehend transparenten Metalloxid-Beschichtungen, welches Verfahren gekennzeichnet ist durch die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Wirbelbettes von Leuchtstoffpartikeln;
- b) Erhitzen des Bettes auf eine Temperatur zwischen etwa 25 °C und etwa 170 °C;
- c) Einwirkenlassen von einem oder mehreren Dampfphasen-Oxidpräkursoren auf das Bett derart, daß die Präkursoren chemisch reagieren und auf den Oberflächen der Partikel hermetische und weitgehend transparente Metalloxid-Beschichtungen bilden, wodurch gekapselte Leuchtstoffpartikel erhalten werden; sowie
- d) Kühlen der gekapselten Partikel.

9. Verfahren nach Anspruch 8, ferner dadurch gekennzeichnet, daß das Bett auf eine Temperatur zwischen etwa 100 °C und etwa 150 °C erhitzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale:

- a) die Dampfphasen-Oxidpräkursoren umfassen Wasserdampf, Titan-tetrachlorid und Siliciumtetrachlorid; oder
- b) die Dampfphasen-Oxidpräkursoren umfassen Wasserdampf und ein oder mehrere Metallalkoxide oder Metallchloride.

11. Verfahren nach Anspruch 8, ferner gekennzeichnet durch mindestens eines der folgenden Merkmale:

- a) die Leuchtstoffpartikel umfassen Leuchtstoffmaterialien auf der Basis von Zinksulfid; oder
- b) die Partikel umfassen Leuchtstoffmaterialien auf der Basis von Zinksulfid und enthalten geringfügige Mengen eines oder mehrerer der folgenden: Cadmium, Selen, Kupfer, Brom, Chlor, Mangan oder Silber.